

超级电容器关键材料与器件专刊



## 氮化钼电极材料的电子结构调控与电容储能性能研究

李 涛<sup>1</sup>, 廖云天<sup>1</sup>, 宋 豪<sup>2</sup>, 王利恒<sup>2</sup>, 霍开富<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>华中科技大学武汉光电国家研究中心, 湖北 武汉 430074; <sup>2</sup>武汉科技大学冶金与能源学院, 先进材料与纳米技术研究院, 湖北 武汉 430081)

**摘要:** 氮化钼 ( $\text{Mo}_x\text{N}_y$ ) 具有丰富的晶格结构、类金属导电性及高赝电容, 是一类新型赝电容材料, 在高性能超级电容器领域展现出广阔的应用前景。本文以“晶型/组成-电子结构-储能机制-电容性能”为主线, 系统综述了  $\text{Mo}_x\text{N}_y$  电子结构、储能机制以及电极材料电容性能的研究进展。首先分析了  $\text{Mo}_x\text{N}_y$  独特的“共价-金属-离子”三键合电子杂化体系, 研究了从立方相  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ 、四方相  $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$  到六方相  $\delta\text{-MoN}$  以及富氮相  $\text{Mo}_5\text{N}_6$ 、 $\text{MoN}_2$  的结构演变规律, 揭示了氮原子占位对晶格对称性、电子态密度及离子传输性能的调控机制。在此基础上, 阐明了晶体结构、化学计量比与维度效应对材料电子结构和电容性能的调控机理。进一步论述了  $\text{Mo}_x\text{N}_y$  表面氧化还原与体相离子嵌入协同作用的赝电容储能机制, 总结了从电子结构层面优化电化学性能的策略进展, 包括原子掺杂、异质界面工程、高熵氮化物设计等, 并展望了  $\text{Mo}_x\text{N}_y$  电极材料的发展, 旨在为下一代高能量/高功率密度储能器件的电极材料研究提供指导。

**关键词:** 超级电容器; 氮化钼; 晶体结构; 电子结构; 储能机制

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0242

中图分类号: TB 34

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 05-1732-16

## Electronic structure modulations and capacitive energy storage performances of molybdenum nitride electrode materials

LI Tao<sup>1</sup>, LIAO Yuntian<sup>1</sup>, SONG Hao<sup>2</sup>, WANG Liheng<sup>2</sup>, HUO Kaifu<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Wuhan National Laboratory for Optoelectronics (WNLO), Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China; <sup>2</sup>Institute of Advanced Materials and Nanotechnology, School of Metallurgy and Energy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, Hubei, China)

**Abstract:** Molybdenum nitrides ( $\text{Mo}_x\text{N}_y$ ), which feature diverse crystal structures, metallic-like conductivity, and high pseudocapacitance, have emerged as a new class of pseudocapacitive materials with broad application potential in high-performance supercapacitors. This review is organized around the central framework of their "polymorph/composition-electronic structure-energy storage mechanism-capacitive performance" and systematically summarizes recent advances in the electronic structure, charge-storage mechanisms, and capacitive behavior of  $\text{Mo}_x\text{N}_y$ -based electrode materials. First, the unique "covalent-metallic-ionic" hybrid bonding

收稿日期: 2026-03-27; 修改稿日期: 2026-04-23。

基金项目: 国家自然科学基金 (52572225, U2004210)。

第一作者: 李涛 (1999—), 男, 博士研究生, 研究方向为超级电容器电极材料, E-mail: d202581615@hust.edu.cn; 通信作者: 霍开富, 教授, 研究方向为储能材料和特种电池, E-mail: kfhuo@hust.edu.cn。

引用本文: 李涛, 廖云天, 宋豪, 等. 氮化钼电极材料的电子结构调控与电容储能性能研究[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(5): 1732-1747.

**Citation:** LI Tao, LIAO Yuntian, SONG Hao, et al. Electronic structure modulations and capacitive energy storage performances of molybdenum nitride electrode materials[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(5): 1732-1747.

nature of  $\text{Mo}_x\text{N}_y$  is analyzed. The structural evolution from cubic  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  and tetragonal  $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$  to hexagonal  $\delta\text{-MoN}$ , as well as nitrogen-rich phases such as  $\text{Mo}_5\text{N}_6$  and  $\text{MoN}_2$ , is examined, revealing the role of nitrogen site occupancy in regulating lattice symmetry, the electronic density of states, and ion transport properties. On this basis, this review further elucidates the mechanisms through which crystal structure, stoichiometric composition, and dimensionality govern the electronic structure and capacitive performance of these materials. In addition, the pseudocapacitive charge-storage mechanism arising from the synergistic interplay between surface redox reactions and bulk ion intercalation in  $\text{Mo}_x\text{N}_y$  is discussed in detail. Recent progress in strategies to optimize electrochemical performance from the perspective of electronic structure engineering is also summarized, including atomic doping, heterointerface engineering, and high-entropy nitride design. Finally, future directions for the development of  $\text{Mo}_x\text{N}_y$  electrode materials are outlined, with the aim of guiding the design of next-generation energy storage devices that combine high energy density with high power density.

**Keywords:** supercapacitors; molybdenum nitrides; crystal structure; electronic structure; energy storage mechanism

超级电容器作为一种典型的功率型储能器件，以其高功率密度（可达 10 kW/kg 以上）和超长循环寿命（ $>10^5$  次）的显著优势，在新能源汽车启动与制动能量回收、智能电网功率波动平抑，以及工业设备瞬时大功率补偿等关键应用场景中展现出不可替代的应用前景，成为构建高效低碳能源体系与智能交通网络的重要技术支撑<sup>[1-6]</sup>。电极材料是超级电容器的核心，决定其储能性能。其中，钼基过渡金属氮化物因其独特的电子结构、类金属导电性和高赝电容储能性能而备受关注。作为一类典型的间隙金属化合物，氮原子嵌入金属钼晶格的八面体或四面体间隙位，不仅保留了高的类金属电子导电性（如  $\text{MoN}$  电导率可达  $8.52 \times 10^6 \text{ S/m}$ ），还赋予其高熔点、优异的化学稳定性和机械强度<sup>[7-10]</sup>。此外，钼（Mo）元素多变的价态（+2~+6），可与氮原子（N）形成不同的配位环境，为电容的调控提供了丰富的储能活性中心，使其成为极具潜力的新型超级电容器电极材料<sup>[11-14]</sup>。

氮化钼（ $\text{Mo}_x\text{N}_y$ ）表现出不同的 Mo/N 原子比和晶格结构，包括高对称性的  $\text{Mo}_2\text{N}$ <sup>[15]</sup>，具有长程有序超结构的六方相  $\delta\text{-MoN}$ <sup>[16]</sup>，以及高氮含量的  $\text{Mo}_5\text{N}_6$ <sup>[17]</sup>、 $\text{MoN}_2$ <sup>[18-19]</sup> 等。这种晶体结构和组成的多样性，不仅影响着材料的电子结构和离子在晶格间隙中的嵌入动力学，也决定了其赝电容储能性能<sup>[20-22]</sup>。目前，金属氮化物电极材料的制备及电容

性能方面已有一些综述进行了总结<sup>[23-27]</sup>，但其多侧重于材料形貌设计、复合材料构筑及性能提升等经验性策略，对于  $\text{Mo}_x\text{N}_y$  电极材料的晶格特征、电子结构以及与赝电容储能机制之间的内在关联，仍缺乏系统性的梳理与深入探讨。

基于此，本综述旨在构建一条“晶型/组成-电子结构-储能机制-电容性能调控”的研究框架，首先分析  $\text{Mo}_x\text{N}_y$  晶格结构多样性及其形成规律；在此基础上，揭示其独特的三键合电子杂化体系与电子结构特征，进而探讨电容储能机制；随后重点阐述通过原子掺杂、异质界面工程及高熵材料设计等策略，从化学组成与电子结构层面调控电容性能的最新进展；最后总结面临的关键挑战，并展望  $\text{Mo}_x\text{N}_y$  电极材料在下一代高密度能量存储设备中的应用前景，为开发高性能钼基赝电容材料及超级电容器提供理论指导与技术支持。

## 1 氮化钼的晶格结构

$\text{Mo}_x\text{N}_y$  的电容性能与其化学组成和晶格结构有很大依赖关系。钼原子的堆积方式与氮原子在间隙位点中的有序/无序分布，共同决定了材料的晶体结构和物理化学性质，进而影响其电容储能性能<sup>[7,9]</sup>。Hermann 和 Ettmayer<sup>[28]</sup> 通过高低压实验构建了 Mo-N 相图，从中识别出 3 种稳定  $\text{Mo}_x\text{N}_y$ ，即立方相  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ 、四方相  $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$  以及六方相  $\delta$

-MoN。近年来的研究进一步揭示了亚稳相及富氮相  $\text{Mo}_x\text{N}_y$  (如  $\text{Mo}_5\text{N}_6$ 、 $\text{MoN}_2$  等) 的存在, 如图 1 所示。

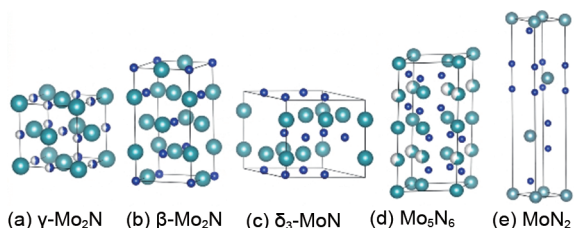


图 1 不同晶相氮化钼结构<sup>[7]</sup>

Fig. 1 Crystal structure diagrams of different molybdenum nitride phases<sup>[7]</sup>

当钼氮比为 2 : 1 (原子比) 时, 形成的  $\text{Mo}_2\text{N}$  具有较高的结构对称性。其中,  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  呈面心立方结构 (空间群  $Fm\bar{3}m$ ), 氮原子随机占据约一半的八面体间隙位点<sup>[8,29]</sup>, 这种高对称性的“开放”晶格结构提供了各向同性的离子传输通道, 有利于实现高功率储能<sup>[30-31]</sup>。值得注意的是, 温度是影响氮原子占位有序化的关键因素, 随着温度降低, 氮原子由随机无序分布逐渐转变为长程有序排列, 诱发晶格发生四方畸变, 进而形成四方相  $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$  (空间群  $I4_1amd$ )。第一性原理计算表明, 有序化的  $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$  因生成焓更低而具有更高的热力学稳定性, 而高对称性  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  则在体积弹性模量与剪切稳定性方面表现更优, 这种“热力学稳定性”与“力学稳定性”之间的权衡, 为不同应用场景下的材料选择提供了理论依据<sup>[7-8]</sup>。

当钼氮比为 1 : 1 (原子比) 时, 氮原子间相互作用增强, 晶格重构为六方相  $\delta\text{-MoN}$ <sup>[32]</sup>。根据氮原子有序度及钼原子的局域位移,  $\delta\text{-MoN}$  可进一步细分为  $\delta_1\text{-MoN}$ 、 $\delta_2\text{-MoN}$  以及  $\delta_3\text{-MoN}$  三种亚型。 $\delta_1\text{-MoN}$  (空间群  $P\bar{6}m2$ ) 可视为 WC 型与 NiAs 型构筑单元沿  $c$  轴方向的随机堆垛, 氮原子高度无序地占据三棱柱间隙, 其晶格结构紧凑, 在热力学上仍处于亚稳态。 $\delta_2\text{-MoN}$  (空间群  $P6_3/mmc$ ) 中氮原子呈有序化分布, 倾向于填充至钼原子构成的八面体间隙中, 晶格转变为 NiAs 型结构。由于 NiAs 型结构具有 AB 层状堆叠特征, 其  $c$  轴常数较  $\delta_1\text{-MoN}$  拉伸了近 2 倍, 且八面体配位在能量上的优势, 因此其热力学稳定性显著高于  $\delta_1\text{-MoN}$ 。 $\delta_3\text{-MoN}$  (空间群  $P6_3mc$ ) 中氮原子高度有序排列, 诱发钼原子发生局域位移, 形成了独特的三角形  $\text{Mo}_3$

原子簇, 进而表现出较强的金属键相互作用。这种强金属键相互作用不仅触发了对称性破缺, 导致  $a$  轴常数倍增 ( $a \approx 0.573 \text{ nm}$ ), 更在费米能级附近引入高密度的电子态, 为其电子高导电性提供了结构基础<sup>[9]</sup>。

当  $\text{Mo}_x\text{N}_y$  的氮含量进一步增加, 其晶格结构趋于复杂。 $\text{Mo}_5\text{N}_6$  [图 1(d)] 采取独特的交生结构 (空间群  $P6_3m$ ), 由 WC 型单元层和 NiAs 型单元层交替堆叠而成。其较高的氮含量来源于部分钼位点因配位饱和度要求而产生的空位补偿, 这种本征空位缺陷可能成为额外的离子吸附位点, 导致增强的赝电容<sup>[9, 17]</sup>。富氮相  $\text{MoN}_2$  (空间群  $R3m$ ) 具有类似于硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ ) 的层状排列, 其中氮原子以 N—N 哑铃对的形式存在。该类层状结构可为离子插层赝电容提供二维通道, 展现出优异的储能特性<sup>[18]</sup>。然而, 在温和条件下合成富氮的  $\text{MoN}_2$  仍极具挑战。表 1 总结了从  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ 、 $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ 、 $\delta\text{-MoN}$  ( $\delta_1$ 、 $\delta_2$ 、 $\delta_3$ ) 到  $\text{Mo}_5\text{N}_6$ 、 $\text{MoN}_2$  等主要钼基氮化物相的晶体学数据。可以看出, 随着氮含量增加, 晶格结构由立方/四方演变为六方及复杂交生结构; 氮原子占位从随机无序到长程有序的转变, 导致材料的电子态密度及间隙位点分布不同。上述化学组成和晶体结构的演变规律, 为理解  $\text{Mo}_x\text{N}_y$  的赝电容储能机制提供了理论依据, 同时也为通过掺杂与异质结设计优化性能、调控其电子态密度与离子传输动力学提供了理论指导。

## 2 氮化钼的电子结构特征

$\text{Mo}_x\text{N}_y$  的独特性质源于其三键合的化学结构特征, 即共价键、金属键和离子键的协同作用。部分态密度 (PDOS) 分析表明,  $\text{Mo}_x\text{N}_y$  的价带主要分为两个区域 [图 2(a)], 低能区以 N 2s 轨道为主, 不参与成键; 较高能区由 N 2p 轨道和 Mo 4d 轨道杂化组成, 形成位于价带深处 ( $-8 \sim -3 \text{ eV}$ ) 的深能级成键态, 这些轨道构成材料的共价骨架。电荷密度等值线表明, 由于钼原子与氮原子存在电负性差异, 两者之间发生电荷转移, 赋予材料一定的离子键特性<sup>[9]</sup>。 $\text{Mo}_x\text{N}_y$  中共价键与离子键的协同作用, 赋予了其较高的硬度和熔点。更为关键的是,  $\text{Mo}_x\text{N}_y$  费米能级附近的总态密度 (TDOS) 呈现无带隙的类金属导电性, 实验测得电子电导率可达  $8.52 \times 10^5 \text{ S/m}$ , 这种强的金属键特征为电子的快速传输提供了快速通道<sup>[8, 21, 33]</sup>。

表 1 常见  $\text{Mo}_x\text{N}_y$  相的晶体结构参数及特征

Table 1 Crystal structure parameters and characteristics of common  $\text{Mo}_x\text{N}_y$  phases

相名称	晶格结构	空间群	晶格参数	结构特征	参考文献
$\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$	面心立方	$Fm\bar{3}m$	$a\approx 0.421\text{ nm}$	N 原子随机占据约一半八面体间隙	[8]
$\beta\text{-Mo}_2\text{N}$	体心四方	$I4_1/amd$	$a\approx 0.419\text{ nm}, c\approx 0.844\text{ nm}$	N 原子有序化导致四方畸变	[8]
$\delta_1\text{-MoN}$	简单六方	$P\bar{6}m2$	$a\approx 0.285\text{ nm}, c\approx 0.278\text{ nm}$	N 原子高度失序占据三棱柱间隙, 结构紧凑	[9]
$\delta_2\text{-MoN}$	简单六方	$P6_3/mmc$	$a\approx 0.285\text{ nm}, c\approx 0.560\text{ nm}$	N 原子有序化并填充八面体间隙, $c$ 轴拉伸近 2 倍	[9]
$\delta_3\text{-MoN}$	简单六方	$P6_3mc$	$a\approx 0.573\text{ nm}, c\approx 0.560\text{ nm}$	N 原子高度有序诱发 $\text{Mo}_3$ 原子簇形成, $a$ 轴倍增	[9]
$\text{Mo}_3\text{N}_6$	简单六方	$P6_3m$	$a\approx 0.489\text{ nm}, c\approx 1.106\text{ nm}$	WC 型与 NiAs 型交替堆叠的共生结构; 部分 Mo 空位	[17]
$\text{MoN}_2$	菱方结构	$R3m$	$a\approx 0.285\text{ nm}, c\approx 1.594\text{ nm}$	类似于 $\text{MoS}_2$ 的层状排列	[18]

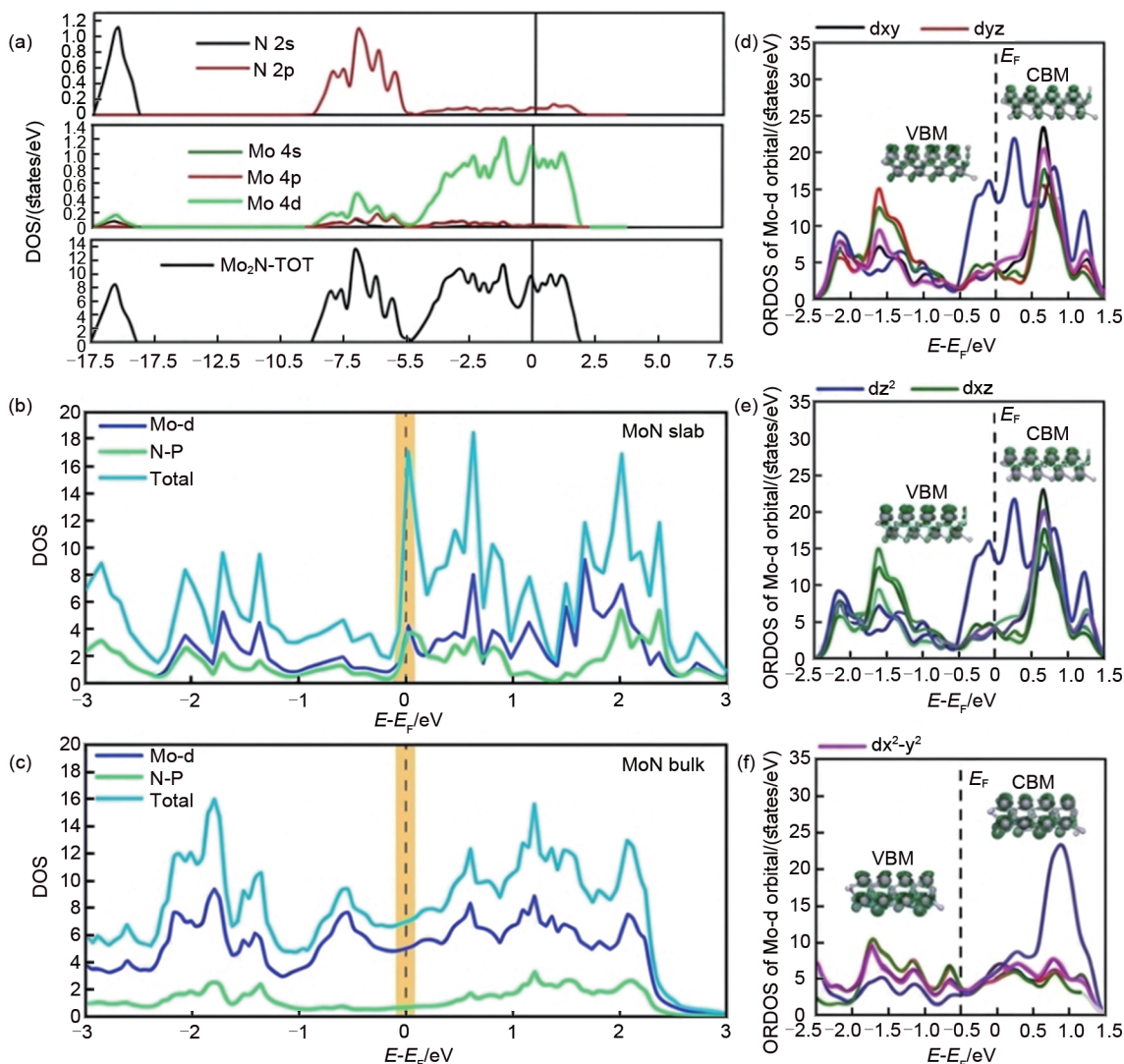


图 2  $\text{Mo}_x\text{N}_y$  的电子结构表征: (a)  $\text{Mo}_2\text{N}$  的 PDOS 和 TDOS 图<sup>[8]</sup>; (b) (c) MoN 材料的三维以及二维状态 PDOS 图<sup>[33]</sup>; (d)~(f)  $\text{Mo}_2\text{N}$ 、 $\text{Mo}_3\text{N}_2$ 、MoN 的 TDOS 图<sup>[22]</sup>

Fig. 2 Electronic structure characterization of  $\text{Mo}_x\text{N}_y$ : (a) PDOS and TDOS plots of  $\text{Mo}_2\text{N}$ <sup>[8]</sup>; (b) (c) PDOS plots of MoN in 3D and 2D states<sup>[33]</sup>; (d)~(f) TDOS plots of  $\text{Mo}_2\text{N}$ 、 $\text{Mo}_3\text{N}_2$ 、MoN<sup>[22]</sup>

$\text{Mo}_x\text{N}_y$  的电子输运性质与化学计量比密切相关。研究显示, 随着氮含量的增加, 费米能级 ( $E_F$ ) 附近的 TDOS 总体呈下降趋势, 但其宏观导电性并未

表现出同步的线性降低。这一现象暗示, 氮含量不仅调控载流子浓度, 更深刻影响着电子散射行为与能带色散关系<sup>[22]</sup>[图 2(d)~(f)]。换言之, 氮含量的

变化可视为一种本征掺杂手段,为调控材料的导电性和赝电容储能性能提供了理论指导。

除化学计量比外,维度效应同样影响 $\text{Mo}_x\text{N}_y$ 的电子结构[图2(b)(c)]。在三维体相材料中,费米能级处电子态主要由离域的Mo 4d轨道贡献;而当材料薄至原子级厚度(二维)时,N 2p轨道的贡献显著增强,其TDOS达到与Mo 4d轨道近似的数值<sup>[33]</sup>。这种从d轨道离域主导向p-d轨道局域杂化的转变,被认为是二维 $\text{Mo}_x\text{N}_y$ 本征催化和电容性能提升的内在原因。综上所述, $\text{Mo}_x\text{N}_y$ 独特的“共价-金属-离子”三键合杂化体系赋予了其优异的结构稳定性、类金属导电性以及高度可调的电子能态空间。然而,微观电子态调控

如何实现跨尺度传递,进而决定材料的比电容、倍率性能与循环稳定性,仍是该领域亟待解决的核心科学问题。围绕化学计量比与维度效应开展的多尺度电子结构演化研究,将为原子掺杂、异质结构构筑及界面调控等策略的设计提供重要理论依据,从而推动 $\text{Mo}_x\text{N}_y$ 基电容储能材料性能的进一步提升。

### 3 氮化钼的电容性能和储能机制

$\text{Mo}_x\text{N}_y$ 电容储能过程并非遵循单一的储能机制,而是由电化学双电层电容与赝电容协同组成(图3)。这种多机制协同特性为理解与优化其电化学储能性能提供了重要理论基础。

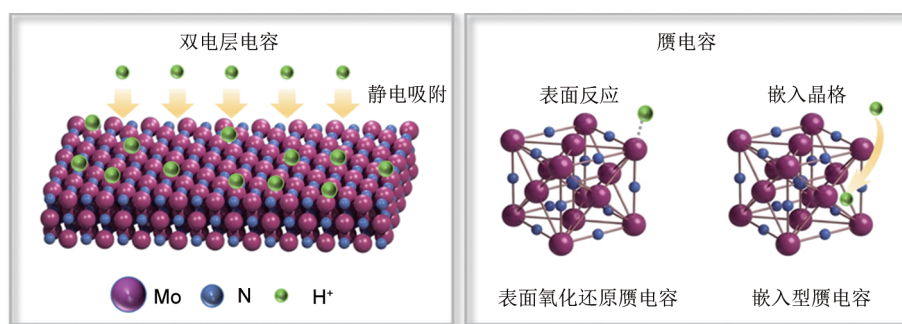


图3  $\text{Mo}_x\text{N}_y$ 电容存储机制

Fig. 3 Energy storage mechanism of  $\text{Mo}_x\text{N}_y$

#### 3.1 电化学双电层电容

双电层电容(EDLC)主要源于离子在电极/电解质界面上的可逆物理吸/脱附<sup>[36]</sup>。对于 $\text{Mo}_x\text{N}_y$ 而言,其本征高导电性有利于电荷的快速传输,而通过纳米结构工程(如纳米颗粒<sup>[37]</sup>、纳米线<sup>[38]</sup>、多孔结构<sup>[39]</sup>等)构建的高比表面积,则为离子吸附提供了充足的空间,可最大化EDLC的贡献,从而优化电极的倍率性能。

#### 3.2 赝电容行为

$\text{Mo}_x\text{N}_y$ 的赝电容特性最早由Roberson等<sup>[40]</sup>提出,其研究表明 $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ 在酸性介质中展现出与 $\text{RuO}_2$ 相似的近矩形循环伏安曲线,表现出典型的赝电容储能特性。后续研究进一步证实, $\text{Mo}_x\text{N}_y$ 的赝电容存储并非单一模式,而是由表面氧化还原(吸附赝电容)与体相离子嵌入(间隙嵌入型赝电容)两种机制共同驱动<sup>[15,40]</sup>[图4(a)(b)]。

##### 3.2.1 表面氧化还原赝电容

该机制源于电解液中离子与材料表面配位不饱和的Mo活性位点发生的法拉第氧化还原反应<sup>[41]</sup>。

以酸性电解液为例,氢离子( $\text{H}^+$ )与表面Mo离子发生化学吸附,通过化学反应 $\text{Mo}^{\delta+}\text{N}+\text{H}^++\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mo}^{(\delta-1)+}\text{N}-\text{H}$ 存储电荷。该类反应通常发生在晶体的边缘、台阶或缺陷等具有不饱和配位的位点<sup>[42-43]</sup>。尽管其反应动力学极快,但表面活性位点数量有限,限制了赝电容的大小;因此,如何通过调控材料的结构与组成以增加活性位点密度,成为提升其赝电容储能性能的关键。

##### 3.2.2 体相嵌入型赝电容

间隙嵌入是 $\text{Mo}_x\text{N}_y$ 区别于传统赝电容材料的核心特征。在立方 $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ 等结构中,钼原子构成的面心立方(fcc)点阵提供了高密度的未占据八面体/四面体间隙位点<sup>[6]</sup>。实验证明, $\text{H}^+$ 等小尺寸离子能够可逆穿透电极表面,渗透并嵌入到晶格内部的间隙位点中<sup>[14,44]</sup>,从而产生嵌入型赝电容。以酸性电解液中的 $\text{Mo}_2\text{N}$ 为例,其嵌入反应可表示为 $\text{Mo}_2^{\delta+}\text{N}+2\text{H}^++4\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mo}_2^{(\delta-1)+}\text{NH}_2$ 。此反应中,伴随着金属钼中心的还原,每个质子的嵌入协同两个电子的转移,实现了体相空间的有效电荷存储。

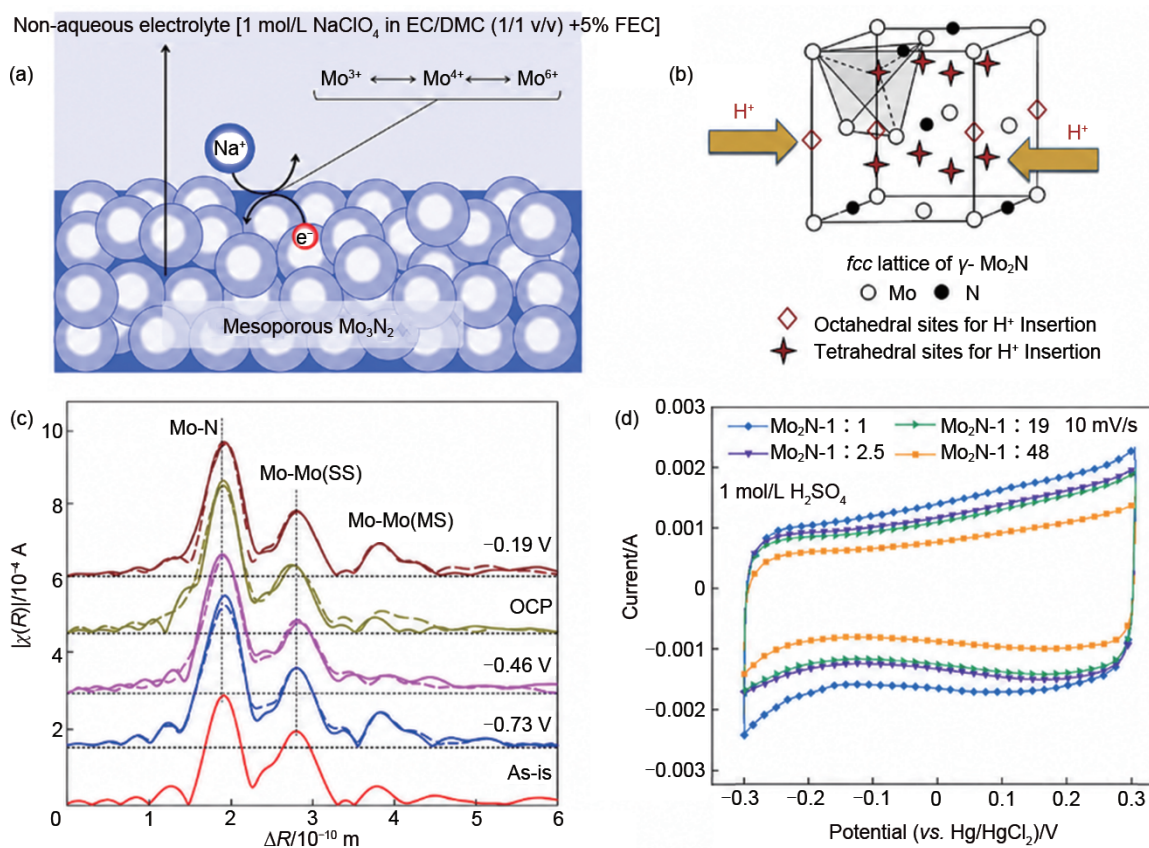


图4  $\text{Mo}_x\text{N}_y$  储能机制研究: (a)  $\text{Na}^+$  在  $\text{Mo}_3\text{N}_2$  表面氧化还原赝电容<sup>[40]</sup>; (b)  $\text{H}^+$  在  $\text{Mo}_2\text{N}$  体相嵌入赝电容<sup>①</sup>; (c)  $\text{Mo}_2\text{N}$  在初始状态及选定施加电位下 EXAFS 数据的傅里叶变换图谱<sup>[15]</sup>; (d)  $\text{Mo}_2\text{N}$  不同晶面暴露比材料的循环伏安曲线<sup>[31]</sup>

Fig. 4 Investigation into energy storage mechanism of  $\text{Mo}_x\text{N}_y$ : (a) Redox pseudocapacitance of  $\text{Na}^+$  on surface of  $\text{Mo}_3\text{N}_2$ <sup>[40]</sup>; (b) Intercalation pseudocapacitance of  $\text{H}^+$  in bulk of  $\text{Mo}_2\text{N}$ <sup>①</sup>; (c) Fourier-transformed EXAFS spectra of  $\text{Mo}_2\text{N}$  at initial state and selected applied potentials<sup>[15]</sup>; (d) Cyclic voltammetry curves of  $\text{Mo}_2\text{N}$  materials with different crystal facet exposure ratios<sup>[31]</sup>

与传统电池材料在离子嵌入过程中伴随相变和体积膨胀不同,  $\text{Mo}_x\text{N}_y$  的嵌入表现出明显的无相变特征。如图4(c)所示, 扩展X射线吸收精细结构谱(EXAFS)证明,  $\text{Mo}_2\text{N}$  中钼原子周围的局部配位环境在施加不同电位后并未发生改变<sup>[15]</sup>。这种结构的高度可逆性是其优异循环稳定性的基础。理论计算进一步表明, 当晶格内部的间隙位点被充分利用时,  $\text{Mo}_2\text{N}$  的理论比电容可高达 1500 F/g, 展现出巨大的储能潜力<sup>[9]</sup>。

值得注意的是, 晶面取向对  $\text{Mo}_x\text{N}_y$  的容量具有显著影响。如图4(d)所示, 通过调控前体的制备条件, 可获得不同暴露晶面占比的  $\text{Mo}_2\text{N}$  材料。研究表明, (111) 面暴露较多的样品展现出更高的容量, 这源于该晶面具有更高密度的间隙位点及不饱和和配位活性位点<sup>[31]</sup>。此发现不仅验证了体相嵌入机制对晶格位点密度的依赖性, 也为通过晶面工程优

化储能性能提供了直接的实验依据。

综上所述,  $\text{Mo}_x\text{N}_y$  的电容储能机制具有显著的层次性, 涉及界面双电层电容、表面氧化还原赝电容以及体相嵌入赝电容等多种过程的协同贡献。其中双电层电容赋予其优异的功率响应, 表面与体相法拉第过程则为容量提升提供了重要支撑, 二者共同奠定了  $\text{Mo}_x\text{N}_y$  实现高功率密度与高能量密度协同输出的基础。然而, 关于不同储能机制在实际体系中的相对贡献、主导条件及其与材料本征结构之间的构效关系, 迄今仍存在较大争议。

## 4 氮化钼电子结构调控

近年研究表明, 通过原子掺杂、异质结工程以及高熵工程等策略, 能够调控材料的电子态密度、能带结构及活性中心配位环境, 实现对材料的电容性能的优化。

#### 4.1 原子掺杂

原子掺杂是指在维持基体材料基本晶格结构的前提下,通过引入异质原子,实现对材料物理化学性质定制化调控的过程。该策略的核心在于通过调控态密度与费米能级重构电子结构,从而优化电极材料的本征电子结构与电荷存储动力学<sup>[46]</sup>,提升材料的电容储能性能。近年来,研究人员致力于揭示掺杂元素性质、浓度分布及晶格占据位置与储能性能之间的内在关联<sup>[46-50]</sup>。

Parasuraman 团队<sup>[46]</sup>通过反应磁控溅射技术,系统比较了银 (Ag)、钒 (V)、铜 (Cu) 三种异质原子对  $\text{Mo}_3\text{N}_2$  薄膜电化学行为的影响。结果发现,电化学活性表现出明显的掺杂元素依赖性,其中 Cu 掺杂  $\text{Mo}_3\text{N}_2$  薄膜 (Cu- $\text{Mo}_3\text{N}_2$ ) 在电流密度与电化学稳定性上均优于 V 和 Ag 掺杂的样品。基于 Cu 的优异表现, Kuppusami 等<sup>[47]</sup>进一步探究了 Cu 掺杂对  $\text{Mo}_3\text{N}_2$  超级电容器性能的具体作用。研究表明,未掺杂电极在 1 mol/L KOH 中的面积比电容仅为 173.4 mF/cm<sup>2</sup>,而 Cu 掺杂后在相同扫描速率下提升至 619.5 mF/cm<sup>2</sup>,且在 2000 次循环后仍展现出 80% 的容量保持率。这一性能提升归因于 Cu 引入带来的双重作用:一方面改善了  $\text{Mo}_3\text{N}_2$  的导电性,另一方面促使薄膜形貌由细密针状演变为具有更高比表面积的锥状纳米结构,从而暴露出更多的活性位点[图 5(a)、(b)]。

Kheawhom 研究团队<sup>[48]</sup>系统揭示了铬 (Cr) 掺杂浓度对  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  薄膜电极储能性能的构效关系。研究表明,随着 Cr 含量从 0% 增至 7.9%,薄膜形貌由原始致密的球形颗粒重塑为高度规整的纳米金字塔结构。电化学测试表明,电极的面积比容量随 Cr 掺杂浓度的提高而增大,最高浓度组分 (7.9%) 实现了 2780 mC/cm<sup>2</sup> 的超高面积比容量,较纯相  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  (110 mC/cm<sup>2</sup>) 提升了约 25 倍[图 5(c)、(d)]。该性能提升归因于铬原子的引入。一方面,铬掺杂诱发晶格应变,表现为 X 射线衍射谱图 (XRD) 中(111)衍射峰的偏移;另一方面,诱导形成具有高比表面积的纳米金字塔结构。该形貌不仅增加了电化学活性表面积,还通过纳米尖端效应优化了电荷分布,增强了离子传输动力学。

除金属阳离子掺杂外,磷 (P)、氮 (N)、氧 (O) 等阴离子掺杂同样展现出显著的调控效果。Dubal 等<sup>[49]</sup>通过在 P 掺杂的柔性碳布 (P-CF) 基底

上原位锚定 MoN 纳米晶,构建了 MoN@P-CF 电极材料。实验结果表明,该电极在 1 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下表现出 400 mF/cm<sup>2</sup> 的比电容,较未掺杂基底的电极性能提升了近 2 倍。DFT 模拟计算表明 P 掺杂位点通过调节局部电荷分布,诱导了对水合氢离子 ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) 更强的化学吸附作用,显著降低了吸附能,其中两个磷原子保持适度距离时的吸附能达到最优值[图 5(e)]。这种强化后的界面相互作用不仅加速了电荷转移过程,还通过增强 MoN 纳米晶与 P-CF 衬底间的热力学耦合,确保了材料在长循环过程中的结构稳定性。

Tan 等<sup>[50]</sup>通过以自牺牲模板  $\text{C}_3\text{N}_4$  为氮源,在  $\text{N}_2$  气氛下诱导  $\text{Mo}_2\text{N}$  纳米颗粒原位生长,构建了嵌入 N、O 共掺杂碳纳米片中的  $\text{Mo}_2\text{N}$  纳米复合材料。实验结果表明,该电极在 0.5 A/g 的电流密度下表现出 294 F/g 的比电容,较对照组材料性能提升了约 18 倍。分析表明,N、O 共掺杂不仅提高了碳基底的导电性和亲水性,还通过增强氮-金属键 (N-Mo) 优化了表面电子给受体特性,从而强化了界面间的热力学耦合。此外,该超细的纳米结构 (粒径约 1.2~1.5 nm) 不仅提供了极其丰富的电化学活性位点,还通过  $\text{Mo}_2\text{N}$  与碳纳米片之间的协同效应,确保了材料在 2000 次循环后仍能保持 82% 的电容稳定性。

综上所述,通过引入异质原子实现载流子浓度的有效调控,进而重构材料电子结构 (如态密度分布与费米能级位置),并诱导晶格应变与宏观形貌的演变。这一策略不仅赋予了材料更优异的电荷传输能力,还通过优化晶格缺陷或配位不饱和和位点,增强高活性氧化还原中心,从而显著提升材料的电化学储能特性。

#### 4.2 异质结工程

异质结工程是将  $\text{Mo}_x\text{N}_y$  与氧化物、碳化物或磷化物等功能材料复合<sup>[51-53]</sup>,利用异质组分间能带结构的差异及功函数失配所驱动的电荷转移,诱导界面内建电场的形成,实现对材料电子结构与表面化学环境的协同调制<sup>[54-58]</sup>,从而提升其电容储能性能。根据异质界面的几何特征与耦合方式,可分为二维面内异质结、二维/二维 (2D/2D) 面间异质结以及多维异质结三类。

##### 4.2.1 二维面内异质结

面内异质结通过共价键或金属键将两种物相在

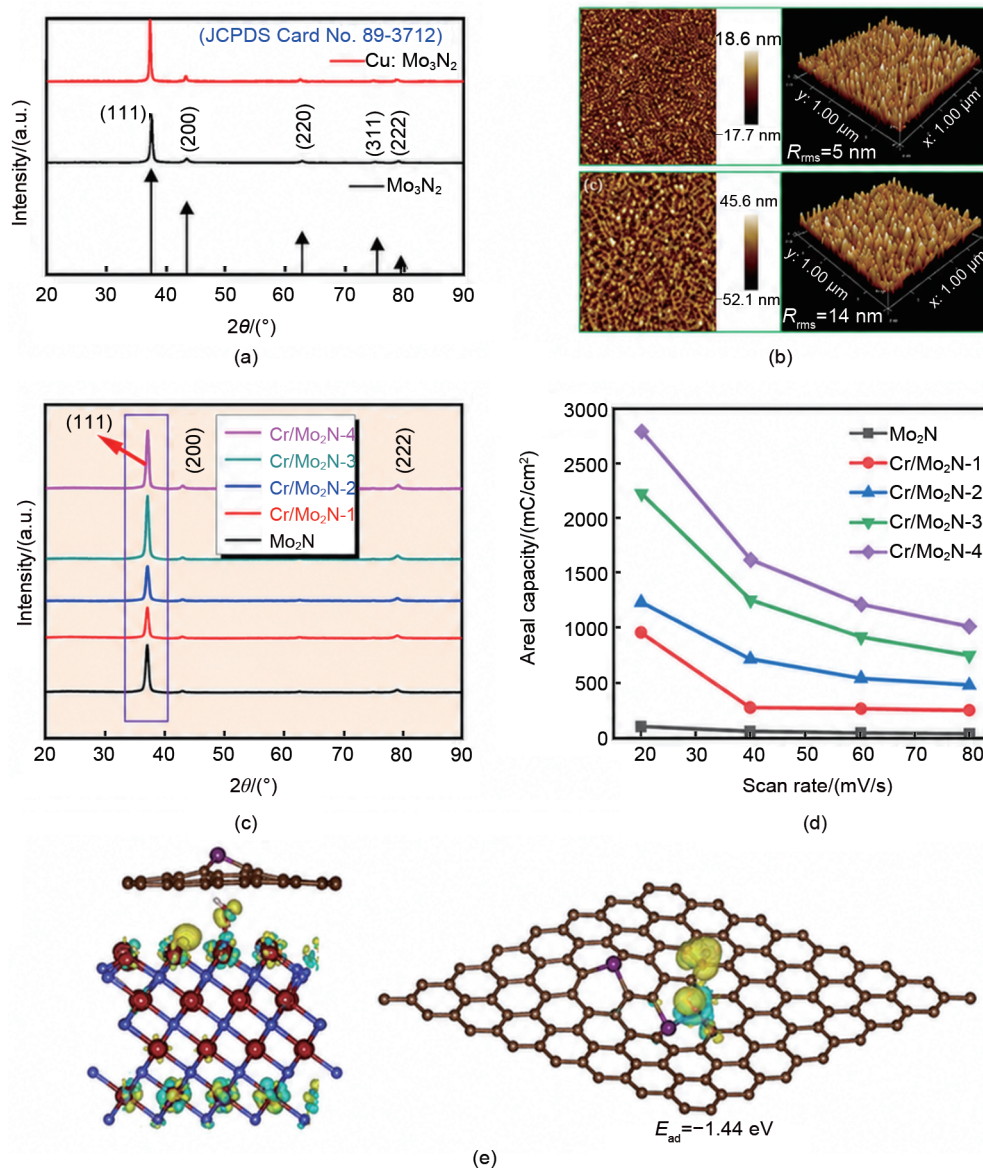


图 5 原子掺杂对  $\text{Mo}_x\text{N}_y$  储能性能的影响: Cu 未掺杂/掺杂的 (a) XRD 谱图和 (b) 原子力显微镜图像<sup>[47]</sup>;  $\text{Mo}_2\text{N}$  和 Cr 掺杂  $\text{Mo}_2\text{N}$  的 (c) XRD 谱图和 (d) 不同扫速下的面积比容量对比<sup>[48]</sup>; (e)  $\text{H}_3\text{O}^+$  吸附在 P-CF 的键合电荷密度<sup>[49]</sup>

Fig. 5 Influence of atomic doping on storage performance of  $\text{Mo}_x\text{N}_y$ : Undoped and Cu-doped samples (a) XRD patterns and (b) atomic force microscopy images<sup>[47]</sup>;  $\text{Mo}_2\text{N}$  and Cr-doped  $\text{Mo}_2\text{N}$  (c) XRD patterns and (d) areal capacitance versus different scan rates<sup>[48]</sup>; (e) Binding charge densities of  $\text{H}_3\text{O}^+$  on P-CF<sup>[49]</sup>

同一面内无缝拼接, 形成具有原子级晶格连贯性的电子界面。这种精准的构筑策略能有效消除界面缺陷与晶界散射, 更重要的是, 为定向调控  $\text{Mo}_x\text{N}_y$  的能带结构与电子态密度提供了可行的途径。

本文作者团队<sup>[42]</sup>以  $\text{MoS}_2$  粉体为前体, 采用熔盐辅助法制备了二维面内氮化钼/碳化钼 ( $\text{MoN}/\text{MoC}$ ) 异质纳米片。通过原位红外光谱与电化学石英晶体微天平分析, 揭示了该异质结的赝电容存储机制源于酸性电解液中 Mo-N 位点与  $\text{H}^+$  的可逆反应

[图 6(a)~(d)]。密度泛函理论计算结合 X 射线光电子能谱进一步证实,  $\text{MoC}/\text{MoN}$  异质界面处形成的内建电场驱动电子由 MoC 向 MoN 转移, 使 Mo-N 位点富集负电荷, 从而显著增强其对  $\text{H}^+$  的吸附能力。电化学测试结果表明, 该异质结纳米片在  $1 \text{ A}/\text{cm}^3$  电流密度下比电容高达  $1045.3 \text{ F}/\text{cm}^3$ , 在  $10 \text{ A}/\text{cm}^3$  下仍保持  $702.8 \text{ F}/\text{cm}^3$ , 经 10000 次循环后容量保持率达 98%, 展现出优异的倍率性能和循环稳定性。类似地, 本文作者团队<sup>[59]</sup>又以体相  $\text{MoS}_2$  为前体,

制备了类花瓣状二 MoN/Mo<sub>2</sub>N 面内异质结纳米片。该结构不仅增大了比表面积、暴露了更多活性位点,而且界面处由 Mo<sub>2</sub>N 向 MoN 的电子转移诱导了界面电荷重排,使界面 Mo 位点在  $E_F$  附近的态密度显著增加,从而有效降低了反应能垒,提升了电化学反应动力学。

#### 4.2.2 2D/2D 堆叠构型异质结

相较于面内异质结,2D/2D 垂直堆叠构型能够充分利用 2D 材料的各向异性,通过层间范德华间隙与界面功函数差异,构建原子级锐利且可设计的异质界面。这种堆叠方式诱导产生内建电场与层间电荷重构,形成高效的界面耦合机制,是提升复合材料容量的关键。其增益机制主要体现在两个方面:在电子层面,界面耦合通过优化费米能级附近的态密度,提升复合材料导电性,加速电子传输;在反应动力学层面,通过调控活性中心的 d 带中心位置,优化反应中间体的吸附/脱附行为,从而降低离子扩散能垒并提升活性位点利用率。因此,2D/2D 垂直异质结的设计核心在于通过合理的材料组合与堆叠方式,实现界面电子结构的高效利用与定向调控,充分发挥层间协同效应,实现电容性能的提升。

Li 等<sup>[60]</sup>通过一步碳化-氮化法制备了碳化二钼/氮化二钼 (Mo<sub>2</sub>C/Mo<sub>2</sub>N) 异质结纳米片。由于 Mo<sub>2</sub>N 纳米片的功函数高于 Mo<sub>2</sub>C 纳米片,在 2D/2D 垂直异质结的界面处,电子自发从 Mo<sub>2</sub>N 向 Mo<sub>2</sub>C 转移,形成由 Mo<sub>2</sub>N 指向 Mo<sub>2</sub>C 的内建电场,有效促进了电荷的分离与迁移[图 6(e)]。热力学分析表明,该垂直异质结界面具有更负的离子吸附能与更优的电子态,同时显著降低了离子扩散能垒。得益于上述协同效应,Mo<sub>2</sub>C/Mo<sub>2</sub>N 在 1 A/g 电流密度下比电容高达 2050.2 F/g,在 10 A/g 高倍率下容量保持率为 85.6%,远优于纯相 Mo<sub>2</sub>C (52.4%) 和 Mo<sub>2</sub>N (40.8%)。组装后的异质超级电容器在 750 W/kg 功率密度下能量密度达 96.4 Wh/kg,即使在 7500 W/kg 高功率密度下仍保持 55.4 Wh/kg,展现出优异的倍率性能。Fu 等<sup>[61]</sup>通过热解二维 [PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup> 与三聚氰胺杂化前体,制备了具有多孔结构的二维 MoP/Mo<sub>2</sub>N 异质结纳米片。MoP 与 Mo<sub>2</sub>N 形成的 2D/2D 垂直异质结的界面诱导电荷重排,使反应的吉布斯自由能趋近于零[图 6(f)~(h)],优化了对 H<sup>+</sup> 的吸附能力,同时显著增强了电荷传输速率。该结构充分

发挥了 2D/2D 堆叠界面在电子调控与离子传输方面的协同优势,有效增强了复合材料的电化学储能性能。

#### 4.2.3 多维异质结的协同设计

随着研究的深入,异质结的构筑策略已从单一的界面电子调控,拓展至跨尺度的结构维度设计。多维异质结突破了同维度或二维层间耦合的限制,通过将具有优异电子特性的异质界面集成至兼具快速传质能力与结构稳定性的宏观电极体系中,实现了从电子结构优化到宏观电极构效协同的跨越。目前研究中常见的有一维/一维 (1D/1D)、一维/二维 (1D/2D)、零维/二维 (0D/2D) 等多维异质结形式。这类多维设计有机整合了 0D 量子点/纳米颗粒的高活性、1D 纳米线/纳米管的轴向快速导电通道,以及 2D 纳米片的高比表面积与开放扩散路径,形成了多维度协同的结构优势。相比于单一维度或简单堆垛的异质结构,多维异质结不仅能通过界面电子调控优化本征导电性与反应能垒,还能在电极层面构建高效的物质输运网络与稳定的结构骨架,从而在增加表面活性位点数目的同时,显著提升电学界面特性、电荷转移动力学及结构稳定性,最终实现比容量、倍率性能与循环寿命的协同增强。

1D/1D 异质结:1D 材料(如纳米线、纳米管)凭借连续的轴向形貌,为电子提供了快速传输通道,而多孔或中空结构则进一步增大了电解液的浸润面积。将两种 1D 材料构筑为 1D/1D 异质结构,可在提供多种电子输运路径的同时,利用界面接触区的电荷再分配优化反应动力学,展现出优异的结构连通性与界面协同效应<sup>[41]</sup>。Peng 等<sup>[62]</sup>以三氧化钼 (MoO<sub>3</sub>) 纳米线为前体,通过原位相分离法制备了二氧化钼/氮化二钼 (MoO<sub>2</sub>/Mo<sub>2</sub>N) 异质结构借助程序化氮化工艺精确调控 Mo-O 与 Mo-N 的相对含量,优化了异质界面处的电子构型与电荷转移能力。氢离子吸附能垒 ( $\Delta G_{H^+}$ ) 在 MoO<sub>2</sub>/Mo<sub>2</sub>N 异质界面处仅为 0.041 eV,比 MoO<sub>2</sub> (0.080 eV) 更接近于零。Xie 等<sup>[63]</sup>采用一步氮化法制备了氮化钼/氮化钛 (MoN<sub>x</sub>/TiN) 纳米管阵列。MoN<sub>x</sub> 与 TiN 纳米管阵列形成的异质界面协同贡献赝电容,界面处的电子结构优化促进了电荷转移。该电极在 1.5 A/g 电流密度下面积比电容为 121.50 mF/cm<sup>2</sup>,质量比电容为 174.83 F/g;在 30 A/g 高电流密度下容量仍保持 109.13 F/g,循环 1000 次后电容保持率达

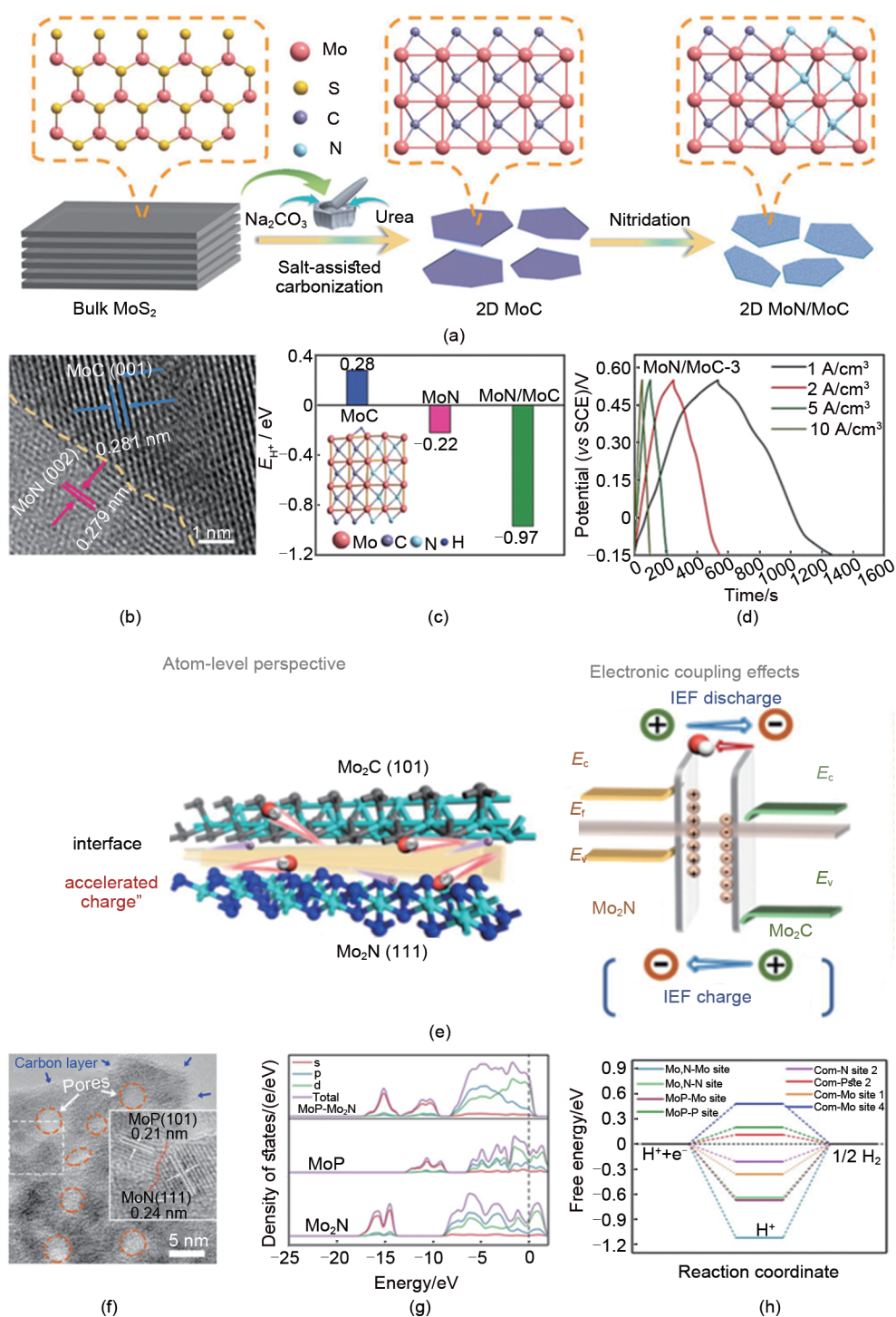


图 6 氮化钼的异质改性：MoN/MoC的 (a) 合成及晶体结构示意图，(b) 高分辨透射图像 (TEM)，(c) MoC、MoN和 MoN/MoC的 H<sup>+</sup>吸附能，(d) MoN/MoC-3的恒流充放电曲线<sup>[42]</sup>；Mo<sub>2</sub>C/Mo<sub>2</sub>N异质结的 (e) 理论模型和异质界面电子相互作用<sup>[60]</sup>，(f) MoP/Mo<sub>2</sub>N的 TEM 图像，(g) Mo<sub>2</sub>N、MoP和 MoP/Mo<sub>2</sub>N的态密度，(h) 不同结构的吉布斯自由能<sup>[61]</sup>

Fig. 6 Heterojunction modification of molybdenum nitride: (a) Schematic diagram of synthesis and crystal structure of MoN/MoC; (b) High-resolution TEM image; (c) H<sup>+</sup> adsorption energies of MoC, MoN, and MoN/MoC; (d) Constant current charge-discharge curves of MoN/MoC-3<sup>[42]</sup>; (e) Theoretical model and schematic diagram of electron interaction at heterostructure interface of Mo<sub>2</sub>C/Mo<sub>2</sub>N heterostructure<sup>[60]</sup>; (f) High-resolution transmission images of MoP/Mo<sub>2</sub>N; (g) Density of states of Mo<sub>2</sub>N, MoP, and MoP/Mo<sub>2</sub>N; (h) Gibbs free energy of different structures<sup>[61]</sup>

93.8%。

**1D/2D 异质结：**将 1D 与 2D 材料构筑为 1D/2D 异质结构，形成以 1D 纳米阵列为导电骨架、2D 纳米片为电化学活性外壳的核壳或分支结构，可将 1D 材料的长程导电性与 2D 材料的大比表面积及短离子扩散路径有机结合，构建高效的“电子高速路-离子存储层”协同工作模式，从而提升其电容储能性能<sup>[64]</sup>。Zhang 等<sup>[65]</sup>通过电沉积方法在  $\text{Ni}_0.2\text{Mo}_{0.8}\text{N}$  骨架上生长镍钴钼层状氢氧化物 (NiCoMo-LDH) 纳米片，构建了三维互联的 1D/2D 网络异质结构。密度泛函理论分析证实，异质界面诱导电荷重新分布，提高了载流子迁移率，并显著增强了对  $\text{OH}^-$  的吸附能力。该异质结构电极在 1 A/g 电流密度下比容量达 1054.4 C/g，5000 次循环后容量保持率为 95.7%。组装的混合超级电容器在功率密度 794.4 W/kg 时能量密度达 82.6 Wh/kg，20000 次循环后容量保持率高达 96.0%。

**0D/2D 异质结：**纳米颗粒、量子点等 0D 材料因其极小的尺寸，能够实现近乎完全暴露的表面原子与配位不饱和活性位点，同时凭借离散化的能级结构优化反应中间体的吸附/脱附行为。将 0D 纳米粒子与 2D 纳米片复合形成 0D/2D 异质结构，可充分发挥 0D 材料作为高密度储能活性中心、2D 材料作为导电与限域基底的协同优势，实现 0D 纳米粒子高本征活性与 2D 材料大比表面积、快速离子扩散通道的有机结合，形成高效的“点状活性中心-平面基底”协同模式，提升材料的电容性能。Hwang 等<sup>[66]</sup>开发了一种缺陷辅助杂化策略，采用具有配位不饱和缺陷位点的多孔 MoN 纳米片作为基质，与金属有机框架 (MOF) 形成异质结。 $\text{Mo}^{3+}$  的高电负性及大量未配对 4d 电子优化了界面相互作用，缺陷辅助的电子耦合增强了杂化物种间的电荷传输能力。该 MoN-MOF 异质结电极在 10 mV/s 扫描速率下比电容高达约 3021 F/g。

### 4.3 高熵材料

相比于传统的单组元材料，高熵材料凭借独特的“高熵效应”“晶格畸变效应”“迟滞扩散效应”和“鸡尾酒效应”，为优化电极材料的电化学储能性能提供了全新维度<sup>[67-69]</sup>。将高熵策略引入  $\text{Mo}_x\text{N}_y$  体系，有望通过多金属组分的协同作用，在提升结构稳定性的同时优化电子结构与电化学活性<sup>[70]</sup>，从而提升材料的赝电容储能性能。

Dai 等<sup>[71]</sup>采用机械化学法成功合成了由 V、Cr、Nb、Mo 和 Zr 组成的高熵氮化物 [ (VCrNbMoZr) N ]。X 射线衍射图谱显示，在 700~900℃ 的热解温度范围内，所得的 (VCrNbMoZr) N 均呈现与立方氮化钼相似的单相结构[图 7(a)]。多元素构成的高熵结构改善了 MoN 的电子结构，该材料在 100 mV/s 扫速下比容量为 78 F/g。Yan 等<sup>[72]</sup>合成了一种高熵 MAX 相  $(\text{TiVNbMoW})_3\text{AlC}_2$ ，并通过 HF 选择性刻蚀 Al 层，获得了相应的高熵 MXene。所制备的手风琴状高熵 MXene 具有开放的微观结构和高结晶度，为离子在层间的快速扩散提供了多通道。多过渡金属 (Ti、V、Nb、Mo、W) 的协同效应引发了晶格畸变和“鸡尾酒效应”，有效优化了电子结构。该电极在 5 A/g 电流密度下循环 10000 次后，容量保持率达 98.7%，在酸性和碱性电解液中均展现出高稳定性。Dang 等<sup>[73]</sup>首次成功合成了新型  $\text{M}_5\text{X}_4\text{T}_x$  型高熵 MXene ( $\text{Ti}_{1.1}\text{V}_{1.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Nb}_1\text{Mo}_{0.9}\text{C}_4\text{T}_x$ )。通过像差校正扫描透射电镜、密度泛函理论计算和超能谱分析共同证实，五种过渡金属以固溶体形式均匀分散于单个 MX 层中。多金属固溶体结构赋予材料丰富的表面官能团和可调的电子特性，高熵效应显著增强了结构稳定性。该材料在 1 A/g 电流密度下质量比电容达 284.6 F/g，并展现出优异的循环稳定性。Zhang 等<sup>[74]</sup>以  $(\text{NbMoTaW})\text{N}_x$  薄膜为模型，系统探讨了通过调控氮空位协同控制氮原子及金属原子亚晶格畸变度的策略。研究表明，高熵效应和严重的晶格畸变能够打破传统  $\text{Mo}_x\text{N}_y$  的能带简并度，优化费米能级附近的态密度[图 7(b)~(e)]，从而提高材料的本征导电性，改善电化学储能性能。Li 等<sup>[75]</sup>通过盐模板辅助法合成了超细 (约 10 nm) 的 (WVCoNiCu) N 纳米颗粒，并将其锚定在氮掺杂石墨碳上。密度泛函理论计算表明，元素间的协同调制优化了电子重构和金属活性位点的 d 带中心位移，增强了对  $\text{OH}^-$  中间体的吸附/脱附能力，降低了反应过程中的自由能垒，从而加快了反应动力学。Khalid 等<sup>[76]</sup>总结了高熵 MXene 的研究进展，指出高熵 MXene 是将五种及以上近等摩尔过渡金属和氮元素集成于二维晶格中构建的熵稳定多元素构型，通过构型熵、晶格畸变和“鸡尾酒效应”的协同作用优化电子结构，从而增强材料的比电容、倍率和循环稳定性。Dai 等<sup>[77]</sup>利用高熵材料中阴离子晶格易于掺杂的特性，通过将 N 元素引入单相高熵金属

氧化物/氮化物 (HEMO/HEMN) 固体中, 实现了带隙的均匀窄化 (从 3.55 eV 降至约 2.46 eV), 显著提高了电子电导率, 材料的比容量较改性前提升了约 10 倍[图 7(f)~(h)]。

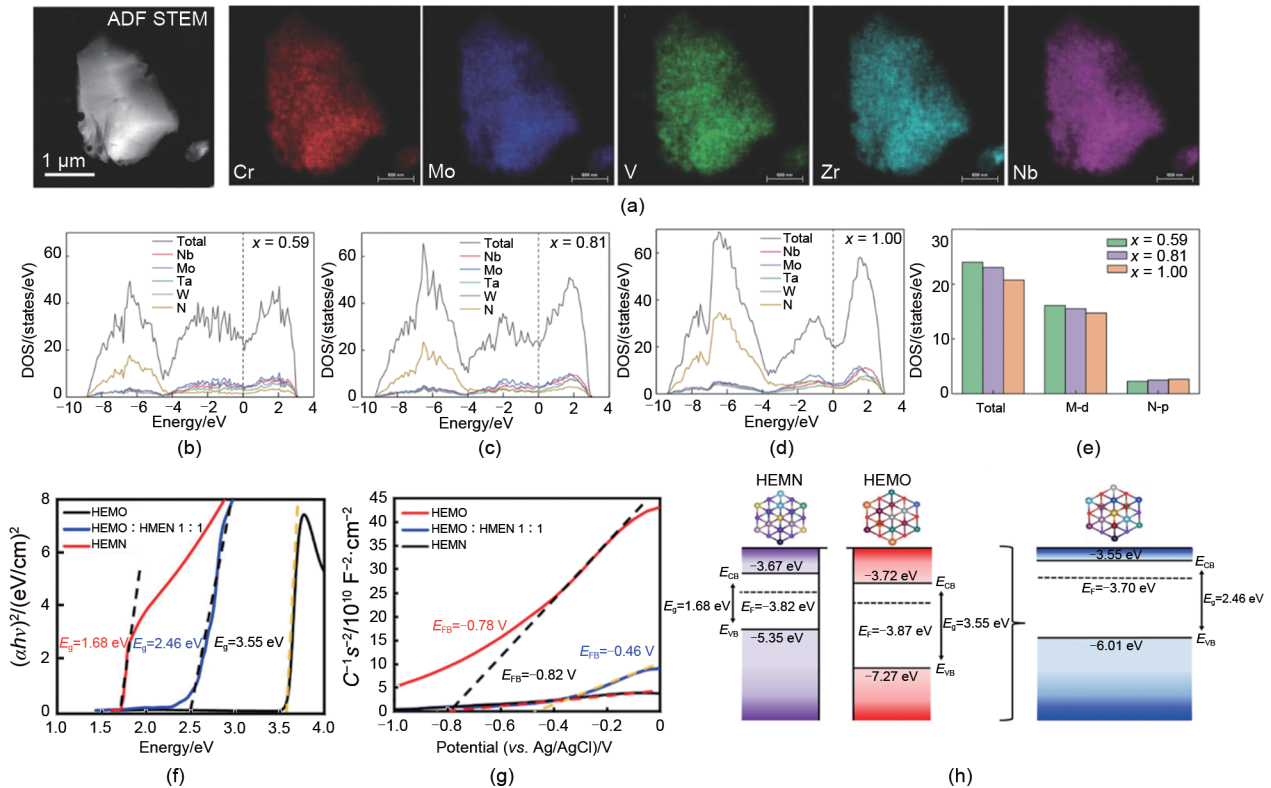


图7  $Mo_xN_y$ 的高熵工程: (a)  $(MoCrVZrNb)N$  微观形貌和元素分布<sup>[71]</sup>; (b)  $(NbMoTaW)N_{0.59}$ 、(c)  $(NbMoTaW)N_{0.81}$ 和 (d)  $(NbMoTaW)N$ 的态密度和分波态密度; (e) 三种薄膜在费米能级的态密度<sup>[74]</sup>; (f) HEMO、HEMN 和 HEMO:HEMN 的带隙(Tauc)图; (g) 莫特-肖特基(Mott-Shottky)图; (h) HEMO : HEMN 1 : 1 接触形成过程中的电荷转移<sup>[77]</sup>

Fig. 7 High-entropy engineering of  $Mo_xN_y$ : (a) Microstructure and elemental distribution diagram of  $(MoCrVZrNb)N$ <sup>[71]</sup>; Density of states and partial density of states for (a)  $(NbMoTaW)N_{0.59}$ , (b)  $(NbMoTaW)N_{0.81}$ , and (c)  $(NbMoTaW)N$ ; (e) Density of states of three thin films at Fermi level<sup>[74]</sup>; (f) Tauc diagrams of HEMO, HEMN, and HEMO:HEMN, and (g) Mott-Shottky diagrams; (h) Schematic diagram of charge transfer during HEMO : HEMN 1 : 1 contact formation<sup>[77]</sup>

综上所述, 高熵氮化物凭借其独特的单相固溶体结构, 融合了“高熵效应”“晶格畸变效应”“迟滞扩散效应”与“鸡尾酒效应”等多重协同机制。通过多金属组分的合理配比与氮空位的精准调控, 高熵氮化物能够实现晶格畸变诱导的电子态重构、多金属协同的d带中心优化以及带隙结构的可控窄化, 从而在提升本征导电性的同时, 优化对反应中间体的吸附/脱附行为, 显著增强电极材料的电化学稳定性与倍率性能。未来, 结合先进的原位表征技术与理论计算方法, 进一步揭示高熵氮化物电子结构与储能性能间的内在关联, 并探索元素组成、构型熵值与氮空位浓度的高通量筛选策略, 将有望推动该类材料在高性能超级电容器及其他电化学储能领域的实际应用。

表 2 总结了近期文献中针对  $Mo_xN_y$  的不同改性策略及其对应的电容性能。

## 5 结论与展望

$Mo_xN_y$  凭借其独特的晶格结构可调性、类金属导电性以及“表面+体相”协同的赝电容储能机制, 已成为极具潜力的新型超级电容器电极材料。本文围绕“晶体/组成-电子结构-储能机制-电容性能”的研究框架, 系统梳理了  $Mo_xN_y$  的多晶型相变规律、电子结构演化特征、三机制协同储能行为及多尺度调控策略。基于现有研究进展, 未来可从以下方向重点突破:

(1) 可控合成与组成调控。氮空位、晶格畸

表2 Mo<sub>x</sub>N<sub>y</sub>改性策略及其电容性能对比Table 2 Modification strategies of Mo<sub>x</sub>N<sub>y</sub> and comparison of their capacitive performance

修饰方法	电极材料	电解液	比容量	循环稳定性	参考文献
原子掺杂	Cu-Mo <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	1 mol/L KOH	619.5 mF/cm <sup>2</sup> (5 mV/s)	80% (2000 cycles)	[47]
	Cr-Mo <sub>2</sub> N	1 mol/L KOH	2780 mF/cm <sup>2</sup> (20 mV/s)	94.6% (2000 cycles)	[48]
	MoN@P-CF	1 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	400 mC/cm <sup>2</sup> (1 mA/cm <sup>2</sup> )	91% (10000 cycles)	[49]
	Mo <sub>2</sub> N-N、O	1 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	294 F/g (0.5 A/g)	82% (2000 cycles)	[50]
异质结工程	MoN/MoC	1 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1045.3 F/cm <sup>3</sup> (1 A/cm <sup>3</sup> )	98% (10000 cycles)	[42]
	Mo <sub>2</sub> C/Mo <sub>2</sub> N	6 mol/L KOH	2050.2 F/g (1 A/g)	85.6% (5000 cycles)	[60]
	MoO <sub>2</sub> /Mo <sub>2</sub> N	1 mol/L NaClO <sub>4</sub>	282 mAh/g (0.1 A/g)	78.6% (800 cycles)	[62]
	MoN <sub>2</sub> /TiN	1 mol/L LiOH	174.83 F/g (1.5 A/g)	93.8% (1000 cycles)	[63]
	NiCoMo-LDH	2 mol/L KOH	1054.4 C/g (1 A/g)	95.7% (1000 cycles)	[65]
	MoN-MOF	3 mol/L KOH	3021 F/g (10 mV/s)	97% (5000 cycles)	[66]
	高熵工程	(VCrNbMoZr)N	1 mol/L KOH	78 F/g (100 mV/s)	—
MXene		1 mol/L KOH	284.6 F/g (1 A/g)	—	[73]

变、氮原子有序化转变等是调控 Mo<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 电子结构和电容性能的关键因素。然而，目前对 Mo/N 化学计量比及氮空位浓度的精确控制仍面临苛刻的合成条件。未来应发展温和条件下的精确氮化技术（如等离子体辅助氮化、熔盐法），并结合原位表征手段，系统揭示晶格应力、局域配位环境与储能性能之间的定量关系。

(2) 高熵氮化物设计。将高熵合金设计理念拓展至氮化物体系，有望借助多主元耦合效应突破传统 Mo<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 本征性能天花板。当前，高熵构型熵、价电子浓度及氮化学势如何定量支配离子嵌入势垒、表面氧化还原动力学及氮空位形成能，仍缺乏深入认识。未来亟需发展耦合高精度理论计算（DFT+机器学习力场）与多模态原位谱学的研究范式，建立高熵氮化物“组态熵-局域配位场-赝电容响应谱”的关联相图，为面向特定功率/能量指标的氮化物电极逆向设计奠定理论基础。

(3) AI 辅助材料设计与多尺度机制解析。结合机器学习算法加速新型氮化物材料的筛选与设计，构建涵盖 Mo<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 晶格结构、电子结构、离子输运性能的高通量计算数据库，有望实现对材料性能的快速预测与反向设计。同时，借助多尺度模拟与实验验证相结合的手段，深入理解从原子尺度到电极尺度的电荷存储机制。

总之，通过从“晶体/组成优化-电子结构调控-储能机制解析”框架问题出发，融合先进制备技术、多尺度表征方法与人工智能辅助材料设计，Mo<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 有望突破现有性能瓶颈，成为下一代高功率、

高能量密度储能器件的关键电极材料，为电化学能源存储与转化技术的发展提供重要支撑。

### 参考文献

- [1] JAYAPRABAKAR J, KUMAR J A, PARTHIPAN J, et al. Review on hybrid electro chemical energy storage techniques for electrical vehicles: Technical insights on design, performance, energy management, operating issues & challenges[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 72: 108689. DOI: 10.1016/j.est.2023.108689.
- [2] NAKKHONG T, INPRASIT T, PANGON A. Zeolite imidazole framework-67 (ZIF-67)/phosphorus-doped carbon nanofiber hybrid materials for binder-free supercapacitor electrodes[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 497: 154655. DOI: 10.1016/j.cej.2024.154655.
- [3] YASA S, BIROL B, DONMEZ K B, et al. Recovery of cobalt based materials from spent Li-ion batteries and their use as electrode material for supercapacitor[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 81: 110291. DOI: 10.1016/j.est.2023.110291.
- [4] DONG D, XIAO Y. Recent progress and challenges in coal-derived porous carbon for supercapacitor applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 470: 144441. DOI: 10.1016/j.cej.2023.144441.
- [5] HU Y, FISHER T S. Suggested standards for reporting power and energy density in supercapacitor research[J]. Bulletin of Materials Science, 2018, 41(5): 124. DOI: 10.1007/s12034-018-1641-z.
- [6] ARUCHAMY K, BALASANKAR A, RAMASUNDARAM S, et al. Recent design and synthesis strategies for high-performance supercapacitors utilizing ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based electrode materials[J]. Energies, 2023, 16(15): 5604. DOI: 10.3390/en16155604.
- [7] JAF Z N, MIRAN H A, JIANG Z T, et al. Molybdenum nitrides from structures to industrial applications[J]. Reviews in Chemical Engineering, 2023, 39(3): 329-361. DOI: 10.1515/revce-2021-0002.
- [8] ABDELKADER H S, RABAHI A, BENAÏSSA M, et al. Theoretical

- investigation of structural and mechanical stability of Mo<sub>2</sub>N[J]. *Solid State Communications*, 2020, 314: 113919. DOI: 10.1016/j.ssc.2020.113919.
- [9] GANIN A Y, KIENLE L, VAJENINE G V. Synthesis and characterisation of hexagonal molybdenum nitrides[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179(8): 2339-2348. DOI: 10.1016/j.jssc.2006.05.025.
- [10] CAO B F, NEUEFEIND J C, ADZIC R R, et al. Molybdenum nitrides as oxygen reduction reaction catalysts: Structural and electrochemical studies[J]. *Inorganic Chemistry*, 2015, 54(5): 2128-2136. DOI: 10.1021/ic5024778.
- [11] WANG J Q, JIANG Z, PENG G M, et al. Surface valence state effect of MoO<sub>2+x</sub> on electrochemical nitrogen reduction[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(12): 2104857. DOI: 10.1002/adv.202104857.
- [12] WANG C L, WANG D D, LIU S, et al. Engineering the coordination environment enables molybdenum single-atom catalyst for efficient oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 389: 150-156. DOI: 10.1016/j.jcat.2020.05.034.
- [13] YAN J Y, LIU P, LI J W, et al. Effect of valence state on electrochemical nitrate reduction to ammonia in molybdenum catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 459: 141601. DOI: 10.1016/j.cej.2023.141601.
- [14] WANG Y Q, JIAN C Y, HONG W T, et al. Nonlayered 2D ultrathin molybdenum nitride synthesized through the ammonolysis of 2D molybdenum dioxide[J]. *Chemical Communications*, 2021, 57(2): 223-226.
- [15] PANDE P, DEB A, SLEIGHTHOLME A E S, et al. Pseudocapacitive charge storage via hydrogen insertion for molybdenum nitrides[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 289: 154-159. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.03.171.
- [16] YU J, WANG K D. Vacancy formation and clustering behavior in δ-MoN: A systematic density functional theory study[J]. *Nanomaterials*, 2025, 15(11): 810. DOI: 10.3390/nano15110810.
- [17] YAO C H, GAO H Z, PING L, et al. Nontrivial Raman characteristics in 2D non-van der Waals Mo<sub>5</sub>N<sub>6</sub>[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(47): 32458-32467.
- [18] WANG S M, AL E. ChemInform abstract: A new molybdenum nitride catalyst with rhombohedral MoS<sub>2</sub> structure for hydrogenation applications[J]. *ChemInform*, 2015, 46(30): chin. 201530023. DOI: 10.1002/chin.201530023.
- [19] WANG T, WEN M H, ZHANG X X, et al. First-principles insights into the high-pressure stability and electronic characteristics of molybdenum nitride[J]. *Chinese Physics B*, 2025, 34(3): 036104. DOI: 10.1088/1674-1056/adab66.
- [20] KLIMASHIN F F, KOUTNÁ N, EUCHNER H, et al. The impact of nitrogen content and vacancies on structure and mechanical properties of Mo-N thin films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2016, 120(18): 185301. DOI: 10.1063/1.4966664.
- [21] SHAH S I U, HECTOR A L, OWEN J R. Redox supercapacitor performance of nanocrystalline molybdenum nitrides obtained by ammonolysis of chloride- and amide-derived precursors[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 266: 456-463. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.045.
- [22] ZHANG X Q, FENG J Z, LIANG T T, et al. Exploring the origin of pseudocapacitive energy storage differences for molybdenum nitride-based electrodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 462: 142250. DOI: 10.1016/j.cej.2023.142250.
- [23] JOSEPH A, THOMAS T. Recent advances and prospects of metal oxynitrides for supercapacitor[J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 2022, 68: 100381. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2022.100381.
- [24] ZHOU Y S, GUO W, LI T. A review on transition metal nitrides as electrode materials for supercapacitors[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(17): 21062-21076. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.07.151.
- [25] KADAM S A, JOSE L M, GEORGE N S, et al. Recent progress in transition metal nitride electrodes for supercapacitor, water splitting, and battery applications[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 976: 173083. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.173083.
- [26] BALOGUN M S, HUANG Y C, QIU W T, et al. Updates on the development of nanostructured transition metal nitrides for electrochemical energy storage and water splitting[J]. *Materials Today*, 2017, 20(8): 425-451. DOI: 10.1016/j.mattod.2017.03.019.
- [27] ZHONG Y, XIA X H, SHI F, et al. Transition metal carbides and nitrides in energy storage and conversion[J]. *Advanced Science*, 2016, 3(5): 1500286. DOI: 10.1002/adv.201500286.
- [28] JEHN H, ETTMAYER P. The molybdenum-nitrogen phase diagram[J]. *Journal of the Less Common Metals*, 1978, 58(1): 85-98. DOI: 10.1016/0022-5088(78)90073-5.
- [29] ETTMAYER P. Das Stickstoff [J]. *Monatshefte für Chemie*, 1970, 101(1): 127-140. DOI: 10.1007/bf00907533.
- [30] RAFIQUE M, ANWAR S, IRSHAD M, et al. Novel synthesis and electrochemical performance of 2D molybdenum nitride (MXene) for supercapacitor application[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 103: 114354. DOI: 10.1016/j.est.2024.114354.
- [31] FENG J Z, ZHANG X Q, XU Y T, et al. Regulating the electrolyte ion types and exposed crystal facets for pseudocapacitive energy storage of transition metal nitrides[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 46: 278-288. DOI: 10.1016/j.ensm.2022.01.024.
- [32] KANOUN M B, GOU M R I, SAID S, JAOUEN M. Structure and mechanical stability of molybdenum nitrides: A first-principles study[J]. *Physical Review B*, 2007, 76(13): 134109. DOI: 10.1103/physrevb.76.134109.
- [33] XIE J F, LI S, ZHANG X D, et al. Atomically-thin molybdenum nitride nanosheets with exposed active surface sites for efficient hydrogen evolution[J]. *Chemical Science*, 2014, 5(12): 4615-4620.
- [34] ZHAO E J, WANG J P, WU Z J. Displacive phase transition, structural stability, and mechanical properties of the ultra-incompressible and hard MoN by first principles[J]. *Physica Status Solidi (B)*, 2010, 247(5): 1207-1213. DOI: 10.1002/pssb.200945575.
- [35] LAHMER M A. The effect of growth conditions and vacancies on

- the electronic and mechanical properties of cubic  $\text{Mo}_2\text{N}$ ; A DFT study[J]. *Computational Condensed Matter*, 2019, 21: e00405. DOI: 10.1016/j.cocom.2019.e00405.
- [36] WU J Z. Understanding the electric double-layer structure, capacitance, and charging dynamics[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(12): 10821-10859. DOI: 10.1021/acs.chemrev.2c00097.
- [37] ZHAO S M, ZHANG W T, TANG D H, et al. A molten salt approach for synthesizing  $\text{Mo}_2\text{N}$  nanoparticles embedded in N-doped mesoporous carbon as efficient hydrogen evolution electrocatalysts[J]. *Journal of Porous Materials*, 2025, 32(4): 1497-1503. DOI: 10.1007/s10934-025-01784-z.
- [38] XIONG Z W, YANG J, GAO Z P, et al. Orthorhombic  $\text{Mo}_3\text{N}_2$  nanobelts with improved electrochemical properties as electrode material for supercapacitors[J]. *Results in Physics*, 2020, 16: 102941. DOI: 10.1016/j.rinp.2020.102941.
- [39] LIU J, HUANG K, TANG H L, et al. Porous and single-crystalline-like molybdenum nitride nanobelts as a non-noble electrocatalyst for alkaline fuel cells and electrode materials for supercapacitors [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(2): 996-1001. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.11.086.
- [40] JIANG Y L, DONG J, TAN S S, et al. Surface pseudocapacitance of mesoporous  $\text{Mo}_3\text{N}_2$  nanowire anode toward reversible high-rate sodium-ion storage[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 55: 295-303. DOI: 10.1016/j.jechem.2020.07.011.
- [41] LIU T C, PELL W G, CONWAY B E, et al. Behavior of molybdenum nitrides as materials for electrochemical capacitors: Comparison with ruthenium oxide[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145(6): 1882-1888. DOI: 10.1149/1.1838571.
- [42] WANG C, LI X L, SONG H, et al. In-plane heterostructured MoN/MoC nanosheets with enhanced interfacial charge transfer for superior pseudocapacitive storage[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(12): 2311040. DOI: 10.1002/adfm.202311040.
- [43] HUANG Y F, NIELSEN R J, GODDARD W A III, et al. The reaction mechanism with free energy barriers for electrochemical dihydrogen evolution on  $\text{MoS}_2$ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(20): 6692-6698.
- [44] PANDE P, RASMUSSEN P G, THOMPSON L T. Charge storage on nanostructured early transition metal nitrides and carbides[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 207: 212-215. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.01.028.
- [45] ZHANG C, HE J H, WANG G J, et al. Recent advances in heteroatom doped transition metal sulfides for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 104: 114562. DOI: 10.1016/j.est.2024.114562.
- [46] MURTHY A P, GOVINDARAJAN D, THEERTHAGIRI J, et al. Metal-doped molybdenum nitride films for enhanced hydrogen evolution in near-neutral strongly buffered aerobic media[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 283: 1525-1533. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.07.094.
- [47] DURAI G, KUPPUSAMI P, THEERTHAGIRI J. Microstructural and supercapacitive properties of reactive magnetron co-sputtered  $\text{Mo}_3\text{N}_2$  electrodes: Effects of Cu doping[J]. *Materials Letters*, 2018, 220: 201-204. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.02.120.
- [48] GOVINDARAJAN D, PALANIYANDY N, CHINNAKUTTI K K, et al. Sputter-deposited binder-free nanopyrnidal Cr/γ- $\text{Mo}_2\text{N}$  TFEs for high-performance supercapacitors[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2022, 17(1): 65. DOI: 10.1186/s11671-022-03704-5.
- [49] DUBAL D P, ABDEL-AZEIM S, CHODANKAR N R, et al. Molybdenum nitride nanocrystals anchored on phosphorus-incorporated carbon fabric as a negative electrode for high-performance asymmetric pseudocapacitor[J]. *iScience*, 2019, 16: 50-62. DOI: 10.1016/j.isci.2019.05.018.
- [50] TAN Y T, ZHU Y L, LI H B. Construction of  $\text{Mo}_2\text{N}$  nanoparticles embedded in N,O-doped carbon sheets and its supercapacitive behaviors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 946: 169458. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.169458.
- [51] SUN Y, ZHANG G Y, TAN S H, et al. Microwave-assisted one-pot synthesis of hierarchical  $\text{MnCO}_3/\text{NiO}$  heterojunction with superior energy storage performance for aqueous supercapacitor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 519: 165031. DOI: 10.1016/j.cej.2025.165031.
- [52] HUANG Z A, ZHOU W Q, LI D Q, et al. Advanced oxygen-vacancy  $\text{NiO}/\text{NiCo-LDH}$  heterojunction and La-doped  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  nanosheets constructing ultra-high energy supercapacitor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 521: 167005. DOI: 10.1016/j.cej.2025.167005.
- [53] ZHOU H, WANG J, SHEN L F, et al. Graphene-vanadium oxide heterojunction boosting electron-ion coupling for ultrahigh energy density carbon fiber structural supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2026, 38(3): e14323. DOI: 10.1002/adma.202514323.
- [54] GONG S G, LI Y F, SU Y, et al. Construction of bimetallic heterojunction based on porous engineering for high performance flexible asymmetric supercapacitors[J]. *Small*, 2023, 19(12): 2205936. DOI: 10.1002/sml.202205936.
- [55] SUN Y, GE M S, XIE B T, et al. Superior hydroxide-philic  $\text{CoCo}_2\text{O}_4/\text{NiMn}_2\text{O}_4$  heterojunction boosting wide-voltage-window for aqueous high-energy-density supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 133: 118060. DOI: 10.1016/j.est.2025.118060.
- [56] GUO J W, ZHAO H B, YANG Z W, et al. Hierarchical porous 3D  $\text{Ni}_3\text{N-CoN/NC}$  heterojunction nanosheets with nitrogen vacancies for high-performance flexible supercapacitor[J]. *Nano Energy*, 2023, 116: 108763. DOI: 10.1016/j.nanoen.2023.108763.
- [57] HAN X Z, GE J M, LUO J X, et al. Construction of vacancies-enriched  $\text{CuS}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  with nano-heterojunctions as negative electrode for flexible solid-state supercapacitor[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 916: 165443. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.165443.
- [58] MEI J, LIAO T, SUN Z Q. 2D/2D heterostructures: Rational design for advanced batteries and electrocatalysis[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2022, 5(1): 115-132. DOI: 10.1002/eem2.12184.

- [59] LUO X E, SONG H, REN Y L, et al. In-plane heterostructured MoN/Mo<sub>2</sub>N nanosheets as high-efficiency electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution reaction[J]. *APL Materials*, 2023, 11(6): 061118. DOI: 10.1063/5.0150039.
- [60] GAO Y J, ZHANG S H, XU L R, et al. Fast charge transport motivated by tunable Mo<sub>2</sub>C/Mo<sub>2</sub>N high-quality heterointerface for superior pseudocapacitive storage[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 83: 465-477. DOI: 10.1016/j.jchem.2023.04.035.
- [61] GU Y, WU A P, JIAO Y Q, et al. Two-dimensional porous molybdenum phosphide/nitride heterojunction nanosheets for pH-universal hydrogen evolution reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(12): 6673-6681. DOI: 10.1002/anie.202016102.
- [62] FENG S, LI D L, DONG H, et al. Tailoring the Mo-N/Mo-O configuration in MoO<sub>2</sub>/Mo<sub>2</sub>N heterostructure for ampere-level current density hydrogen production[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 342: 123451. DOI: 10.1016/j.apcatb.2023.123451.
- [63] XIE Y B, TIAN F. Capacitive performance of molybdenum nitride/titanium nitride nanotube array for supercapacitor[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2017, 215: 64-70. DOI: 10.1016/j.mseb.2016.11.005.
- [64] POMERANTSEVA E, GOGOTSI Y. Two-dimensional heterostructures for energy storage[J]. *Nature Energy*, 2017, 2: 17089. DOI: 10.1038/nenergy.2017.89.
- [65] WAN L, DU C, XIE M J, et al. Interface engineering of nickel molybdenum nitride@nickel cobalt molybdenum layered double hydroxide heterostructure with enhanced hydroxyl ion adsorption ability for supercapacitors[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2026, 709: 139937. DOI: 10.1016/j.jcis.2026.139937.
- [66] PARK Y H, JIN X Y, HWANG S J. Optimization of interfacial interaction and defect structure of holey metal nitride matrices to boost supercapacitor electrode activity of metal-organic frameworks[J]. *Small*, 2025, 21(50): e06555. DOI: 10.1002/smll.202506555.
- [67] CHEN K, XIE H D, YANG H Y, et al. Construction of crystalline/amorphous heterostructures to enhance the supercapacitor performance of a high-entropy sulfide[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1015: 178921. DOI: 10.1016/j.jallcom.2025.178921.
- [68] ZHU Z Y, HE N, CHEN Q C, et al. Optimizing the electrochemical performance of 3D networked high-entropy layered double hydroxide/MXene heterojunctions via band gap engineering for constructing high-energy-density supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2026, 1057: 186806. DOI: 10.1016/j.jallcom.2026.186806.
- [69] MEI H, ZHANG Y X, ZHANG P P, et al. Entropy engineering of 2D materials[J]. *Advanced Science*, 2024, 11(46): 2409404. DOI: 10.1002/adv.202409404.
- [70] SHAN B F, YANG J, XIANG X L, et al. High-entropy compounds for photo(electro)catalysis: Diverse materials and applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13(18): 12808-12827.
- [71] JIN T, SANG X H, UNOCIC R R, et al. Mechanochemical-assisted synthesis of high-entropy metal nitride via a soft urea strategy[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(23): 1707512. DOI: 10.1002/adma.201707512.
- [72] YAN Y N, HUANG X P, YAN X H, et al. New ultra-high cycle stable accordion-like high entropy MXene with improving energy storage performance of supercapacitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(26): 2420578. DOI: 10.1002/adfm.202420578.
- [73] MA W S, QIU Z M, WANG M, et al. A novel high-entropy MXene Ti<sub>1.1</sub>V<sub>1.2</sub>Cr<sub>0.8</sub>Nb<sub>1.0</sub>Mo<sub>0.9</sub>C<sub>4</sub>T<sub>x</sub> for high-performance supercapacitor[J]. *Scripta Materialia*, 2023, 235: 115596. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2023.115596.
- [74] 张睿, 张侃, 袁梦雅, 等. 氮空位调控晶格畸变度强化(NbMoTaW)<sub>N<sub>x</sub></sub>薄膜的力学性质和耐磨损性[J]. *无机材料学报*, 2024, 39(6): 715-725. DOI: 10.15541/jim20230564.
- ZHANG R, ZHANG K, YUAN M Y, et al. Nitrogen vacancy regulated lattice distortion on improvement of (NbMoTaW)<sub>N<sub>x</sub></sub> thin films: Mechanical properties and wear resistance[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, 39(6): 715-725. DOI: 10.15541/jim20230564.
- [75] JING R, WANG N N, CAO Z B, et al. D-band modulation by elements synergistic design for high-performance zinc air batteries[J]. *Small*, 2026, 22(17): e12929. DOI: 10.1002/smll.202512929.
- [76] AWAN H T A, ABOALHASSAN A A, ABDALH M A A M, et al. High-entropy 2D MXenes: A new paradigm for energy storage[J]. *Battery Energy*, 2026, 5(2): e70086. DOI: 10.1002/bte2.70086.
- [77] SINIARD K, FAN J T, LI M J, et al. A general strategy for bandgap engineering via anion-lattice doping in high-entropy oxides[J]. *Advanced Science*, 2025, 12(34): e05789. DOI: 10.1002/adv.202505789.